ÜBER

KONDENSATIONSPRODUKTE

AUS

ALDEHYDEN UND AMINEN

UND IHRE

JODALKYLATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 18. OKTOBER 1899

VON

OTTO SCHWAB

AUS ARNSTEIN (UNTERFRANKEN).

ACAD. LUGD. BAT BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1900.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Prof. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Der Zweck nachstehender Untersuchungen bestand zunächst darin, geometrisch isomere Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen bei den Anilen aufzufinden, bei denen sie nach der Theorie von *Hantzsch* und *Werner*[1]) ebenso gut wie bei den asymmetrischen Oximen und Hydrazonen zu erwarten, aber noch nicht aufgefunden waren. Das Auftreten von Stereoisomerie ist nach dieser Theorie durch das Vorhandensein der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff bedingt, gemäss der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!>\!C = N - c$$

Ein solches Stickstoff-Kohlenstoffpaar ist in den zuerst von *Schiff* dargestellten und nach ihm benannten Basen vorhanden. Es sind dies Kondensationsprodukte von Anilinbasen mit Aldehyden. Dieselben entsprechen dem Typus des Benzylidenanilins $C_6H_5 - CH = N - C_6H_5$ und könnten also in

[1]) Hantzsch, Grundriss der Stereochemie.

zwei Stereoisomeren bestehen, gemäss den Configurationsformeln:

$$\begin{array}{l} R-C-R_1 \\ \quad\| \\ N-C_6H_5 \end{array} \qquad \text{nnd} \qquad \begin{array}{l} R-C-R_1 \\ \quad\| \\ C_6H_5-N \end{array}$$

Es wurde nun schon verschiedentlich nach Isomeren bei den Anilen geforscht, aber weder *Hantzsch*[1]), noch *v. Miller* und *Plöchl*[2]), noch endlich *Simon*[3]) konnten bei verschiedenen Kondensationsprodukten dieser Art auch nur Andeutungen von Isomerie wahrnehmen. Trotzdem nahm ich auf Veranlassung von Herrn Professor *Hantzsch* diese Versuche von neuem auf, nachdem inzwischen auf einem anderen Gebiete der unerwartet grosse Einfluss von Substituenten im Benzolkern auf die Stabilität beziehungsweise die Existenzfähigkeit von Stereoisomeren erkannt worden war; so zum Beispiel bei den Diazokörpern, bei denen eine kleine Änderung der Struktur oft schon zur Stabilisierung einer labilen Form genügt. Es wurden deshalb zahlreiche Kombinationen von substituierten Anilinen mit substituierten Aldehyden ausgeführt, also nach dem allgemeinen Schema:

$$\underbrace{R_1-NH_2}_{\text{Anilinbase}} + \underbrace{CHO.R_2}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{R_1-N=C<\begin{matrix}H\\R_2\end{matrix}}_{\text{Schiff'sche Base}}$$

Jedoch erwiesen sich alle Bemühungen, bei der Darstellung oder auch durch Umlagerungsversuche dieser Kondensationsprodukte zwei scharf geson-

[1]) Ber. XXIV. 3518.
[2]) Ber. XXV. 2020.
[3]) Annales de Chimie et de Physique 1897. T. IX. 433—536.

derte Isomere aufzufinden, als erfolglos. Nur Andeutungen von Isomerie waren günstigen Falls vorhanden, so zum Beispiel beim Benzyliden-p-Toluidin, welches nach den im experimentellen Teil enthaltenen Beobachtungen in zwei Modificationen besteht, die freilich äusserst leicht in einander übergehen und sich fast nur durch Verschiedenheit der Schmelzpunkte unterscheiden. Obgleich also die Existenz zweier physikalisch verschiedener Formen des Benzyliden-p-Toluidins feststeht, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass dieselben stereoisomer sind. Sie zeigen grosse Analogie mit den von *Dunstan* und *Dymond*[1]) aufgefundenen Modificationen zweier Acetaldoxime von den Schmelzpunkten 12^0 und 46.5^0 und zweier Propionaldoxime, aber auch mit den von *Behrend*[3]) und gleichzeitig von *Knoevenagel*[4]) entdeckten beiden Formen des β-Aminocrotonsäureesters (vom Schmelzpunkt 24^0 und 34^0), welch' letztere nach *Knoevenagel* jedoch wahrscheinlich physikalisch isomer sind. So ist diese Möglichkeit auch für die zwei chemisch anscheinend nicht verschiedenen Modifikationen des Benzylidenparatoluidins nicht ausgeschlossen. Jedenfalls ist es nicht bewiesen, dass hier die zwei folgenden Stereoisomeren vorliegen:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ H_3C.C_6H_4 - N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 - C - H \\ \| \\ N - C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

---

1) Journ. of The Chemical Society 1892, p. 470; 1894, p. 206.
2) Ber. 32. 544.
3) Ber. 32. 853.

Versuche, stereoisomere Anile durch Vermittlung ihrer chlorwasserstoffsauren Salze zu erhalten, waren erfolglos. Es entstand nie, wie bei den meisten aromatischen Aldoximen, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Sodalösung ein dem ursprünglichen isomeres Produkt, sondern fast stets trotz aller Vorsichtsmassregeln und Arbeitens bei tiefer Temperatur das ursprüngliche Anil. Zwar wurden auf diese Weise aus Benzylidenparachloranilin und Benzylidenparabromanilin neue Produkte erhalten; doch erwiesen sich dieselben nicht als Isomere, sondern enthielten ein Molekül Wasser mehr; sie sind

Benzaldehydaniline:

$$C_6H_5 . CH . (OH) . NH . C_6H_4 . Cl(Br)$$

also einfache Additionsprodukte von Wasser an die Anilverbindung. Dieselben spalten auch sehr leicht wieder Wasser ab und bilden das ursprüngliche, also kein isomeres Anil zurück.

Auch noch eine zweite Gruppe von Verbindungen wurde auf der Suche nach Stereoisomeren erhalten, nämlich:

Alkylidenbisaniline:

$$R . CH < \begin{matrix} NHR \\ NHR \end{matrix}$$

Während bei der Reaktion von fast allen aromatischen Aldehyden auf Anilinbasen bisher stets nur als einziges Produkt das Anil entsteht, bildet sich bei der Einwirkung von p-Nitroanilin und Benzaldehyd neben der normalen Anilverbindung noch ein zweites Produkt, welches sich jedoch auch nicht

als isomer erwies. Dasselbe wurde schon von *v. Miller* und *Rhode*[1]) beobachtet, aber wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten und als eine Verbindung von folgender Struktur angesehen:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}OH\\NH . C_6H_4 . NO_2\end{matrix},$$

womit es der von *Hantzsch* und *Kraft*[2]) erhaltenen Additionsverbindung aus Metamidobenzoësäure und Benzaldehyd verwandt wäre. Thatsächlich ist es aber Benzyliden-Bis-Paranitranilin

$$C_6H_5 - CH<\begin{matrix}NH . C_6H_4 . NO_2\\NH . C_6H_4 . NO_2\end{matrix}$$

und ist somit verwandt den analogen Kondensationsprodukten, welche z. B. aus Chloral und Anilin[3]) hervorgehen. Die Bildung derartiger Körper wurde bis jetzt nur bei fetten Aldehyden beobachtet, tritt aber gerade auch beim p-Nitroanilin besonders hervor, da letzteres mit Acetaldehyd das analoge Äthyliden-Bis-Paranitroanilin[4]) gibt, welches chemisch dem oben erwähnten Benzyliden-Bis-para-Nitroanilin gleicht.

Ein ähnliches Produkt wurde endlich aus Benzaldehyd und Amidothiazol (statt Anilin) erhalten, indem zwei Moleküle des Amidothiazols sich mit einem Molekül des Benzaldehyds kondensieren zu Benzyliden-Bis-Amidothiazol:

---

[1]) Ber. 25. 2053.
[2]) Ber. 24. 3521.
[3]) Ber. 5. 251.
[4]) Heinrich Bamberger, Dissert. Basel 1896. S. 11.

$$C_6H_5.CHO + 2C_3H_4N_2S = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_3H_3N_2S \\ C_3H_3N_2S \end{matrix}$$

Dieses Produkt ist ferner dadurch bemerkenswert, dass es sich in zwei sehr leicht in einander umwandelbarer Isomeren darstellen lässt, welche sich viel schärfer als die zwei beim Benzyliden-p-toluidin beobachteten Formen unterscheiden. Beide stehen in folgenden Beziehungen zu einander:

1. Das primär gebildete, stabile α-Derivat bildet ein weisses Krystallpulver, schmilzt aus später anzugebendem Grunde unscharf zwischen 118^0 bis 124^0, zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus und geht beim Schmelzen über in das

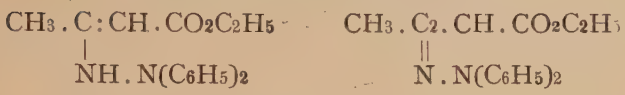
2. flüssige, in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, ein gelbes Öl darstellende β-Derivat; dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur labil, und geht von selbst allmählich wieder in das feste Isomere über.

Isomerie liegt hier sicher vor, jedoch schwerlich Stereoisomerie, sondern wohl Strukturisomerie, bedingt durch Verschiebung der Wasserstoffatome, wie sie bei den Enolen und Ketonen, aber auch bei verschiedenen anderen, den erwähnten Isomeren näher stehenden Verbindungen hervortritt, bei denen ein Wasserstoffatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff verschiebbar ist. So haben *Hantzsch* und *Hornbostel*[1]) aus Acetessigester und Diphenylhydrazin zwei Isomere erhalten, die sich hinsichtlich ihrer gegenseitigen Beziehungen ganz analog den oben beschriebenen Körpern verhalten

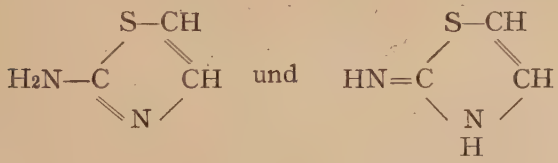
[1]) Ber. 30. 3008.

und deren Isomerie wahrscheinlich folgendermassen ausgedrückt wird:

Diphenylhydrazin-Acetessigäther:

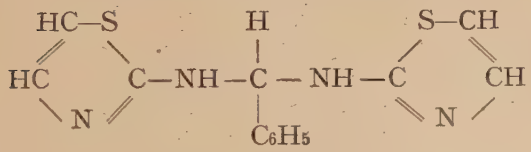


Die beiden Benzyliden-Bis-Amidothiazole sind von den beiden tautomeren Formen des Amidothiazols ableitbar:

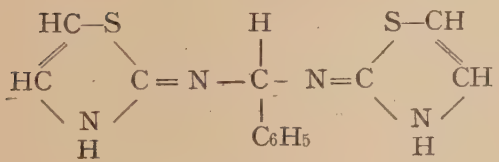


Sie dürften also folgendermassen konstituiert sein:

Benzyliden-Bis-Amidothiazole:



I.



II.

Es ist jedoch unentschieden, welches der beiden Isomeren der Formel I und welches der Formel II entspricht.

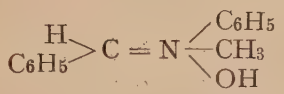
Endlich wurde noch, in Fortsetzung einer auf Veranlassung von Herrn Professor *v. Miller* unternommenen Arbeit, konstatiert, dass trotz der Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auch Anile der Benzolreihe sich durch Cyankalium im Sinne der einfachsten Benzoin-Kondensation zu bimolekularen Produkten von der Form

$$\begin{array}{l} R.CH.NH.C_6H_5 \\ \quad | \\ R.C:N.C_6H_5 \end{array}$$

kondensieren lassen. Dies wurde wenigstens für das Salicylaldehydanilin bestimmt nachgewiesen.

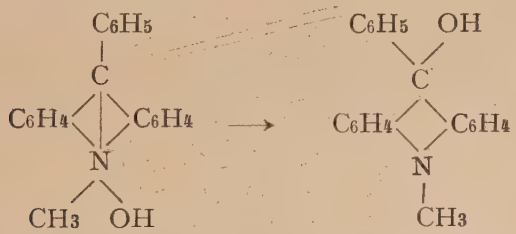
Jodalkylate von Anilverbindungen.

Der Darstellung der bisher noch unbekannten Additionsprodukte von Jodalkylen an Anilverbindungen lag die Absicht zu Grunde, die aus den Jodmethylaten zu erwartenden Ammoniumhydrate vom Typus



auf ihre etwaige Umlagerungsfähigkeit zu untersuchen.

Hantzsch und *Kalb* [1]) haben bei Untersuchung der Acridinbasen konstatiert, dass das zuerst entstehende, äusserst stark basische Methylphenylacridiniumhydrat sich allmählich in die Pseudoammoniumbase, das Methylphenylacridol ionisiert, indem das Hydroxyl vom Ammoniumstickstoff an ein Kohlenstoffatom, unter Lösung einer Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, wandert:

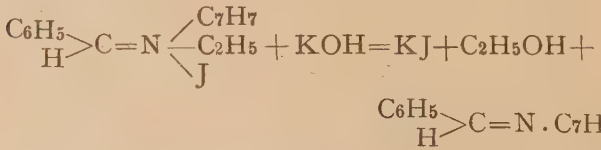


So wäre auch zu erwarten gewesen, dass das aus dem Jodmethylat eines Anils resultierende Ammoniumhydrat, welches eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff enthält, sich ganz analog im Sinne dieser Atomverschiebung umlagern könnte:

[1]) Ber. 32. 3109.

Der Darstellung dieser Jodmethylate stellten sich anfangs Schwierigkeiten entgegen, da sie völlige Reinheit der Ausgangsmaterialien und vor allem jeden Ausschluss von Feuchtigkeit verlangt. Es mag wohl darauf zurückzuführen sein, dass sich *Borodine*[1]) und *Schiff*[2]) vergeblich bemühten, solche Produkte zu erhalten. Demgegenüber konnte ich folgendes feststellen:

Jodalkylate der sogenannten Schiff'schen Basen sind darstellbar, zeichnen sich aber durch grosse Unbeständigkeit aus, so dass sie sich schon durch Wasser, sowie auch durch Kalilauge sehr leicht zersetzen, und zwar auffallender Weise unter Abspaltung des durch Alkyljodid eingeführten Alkyls als Alkohol. Alkali wirkt somit auf Benzyliden-p-Toluidin-Aethyljodid d. i. Benzyliden-Tolylaethylammoniumjodid folgendermassen ein:



Auch durch Wasser wird die Zersetzung primär analog, also natürlich unter Bildung von Jodwasserstoffsäure statt Jodkalium erfolgen; durch die Säure

[1]) Annalen 111. 254.
[2]) Annalen Supplem. III. 343.

wird aber das Benzylidenparatoluidin in seine Komponenten gespalten. So entstehen also weder die nach obigen Analogien zu erwartenden Ammoniumhydrate noch die isomeren Umlagerungsprodukte derselben, sondern es löst sich merkwürdiger Weise das eingeführte Alkyl vom Stickstoff wieder ab.

Am besten sind die Jodalkylate und deren Umsetzungen beim Benzyliden-p-Toluidin zu studiren, dessen Jodäthylat relativ beständig ist.

Eine spezielle Abweichung zeigte sich beim Benzylidenanilin, indem hier, bei unbesetzter Para-Stellung, Produkte von komplizierter Zusammensetzung entstehen, welche zwar nicht genau charakterisiert wurden, sich aber ihrem Verhalten nach als Triphenylmethanderivate darstellen.

Experimenteller Teil.

Von den Kondensationsprodukten aus Benzaldehyd und Anilinbasen zeigte besonders scharf das Benzyliden-para-Toluidin die im allgemeinen Teil bereits angedeuteten Erscheinungen, welche zur Annahme einer zweiten Modifikation des Kondensationsproduktes führten. Deshalb werde mit diesem Anil begonnen.

Benzyliden-p-Toluidin.

$C_6H_5 . CH : N\langle\rangle CH_3$

Bei Einwirkung molekularer Mengen Benzaldehyds auf p-Toluidin bildet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Wasserabspaltung Benzylidenparatoluidin:

$$C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5.CH : N.C_6H_4.CH_3 + H_2O$$

Dasselbe wurde in der Regel als ein gelbliches Öl erhalten, welches beim Erkalten zu gelblichen Krystallen erstarrte. Die auf dem Thonteller getrockneten Krystalle schmolzen meist zwischen 33^0 und 35^0. Bisweilen, namentlich bei der Reaktion mit grösseren Mengen, erstarrte die Base aber nur

ganz unvollständig, ergab auch Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt oder blieb sogar manchmal tagelang ganz flüssig. Ich nahm deshalb zuerst an, dass die Ausgangsmaterialien verunreinigt seien und kondensierte deshalb reines p-Toluidin mit im Kohlensäurestrom frisch destilliertem Benzaldehyd; doch gerade dieses Produkt erstarrte merkwürdiger Weise gar nicht. Dieses auffallende Verhalten liess die Existenz zweier Modifikationen vermuten, und es wurden nun eine Anzahl Versuche angestellt, um beide näher zu charakterisieren. Es konnte jedoch leider keine bestimmte Methode gefunden werden, nach welcher unverändert das feste oder die flüssige Modifikation mit Sicherheit zu erhalten ist. Es konnte weder durch kürzeres noch durch längeres Erwärmen bei der Reaktion ein bestimmter Anhaltspunkt zur ausschliesslichen oder auch nur vorwiegenden Bildung einer der beiden Modifikationen gewonnen werden. Meine zahlreichen Versuche lassen sich daher kurz folgendermassen zusammenfassen:

Erwärmt man Para-Toluidin mit aequivalenten Mengen Benzaldehyd auf dem Wasserbad, so erhält man ein gelbliches Öl, welches beim Erkalten folgendes verschiedenes Verhalten zeigen kann:

1. Dasselbe erstarrt vollständig zu einer krystallinischen, gelblichen Masse, von der sich das entstandene und sich vorher vom Öl trennende Wasser direkt abgiessen lässt. Das ziemlich harte, auf dem Thonteller getrocknete Produkt schmilzt scharf bei 35°.

2. Das Kondensationsprodukt erstarrt zum Teil; das Öl wird durch Abgiessen von den Krystallen getrennt.

a) Die Krystalle schmelzen meist unscharf, aber stets mehr oder minder weit unter 35°, lassen sich nicht mit Filtrierpapier durch Abpressen vom Öl befreien, da sie dabei leicht wieder schmelzen. Auf den Thonteller gebracht, mit gekühltem Spatel abgepresst und in kalte Schmelzpunktröhrchen eingefüllt (das Schmelzen tritt oft schon durch die Handwärme ein) wurden Schmelzpunkte zwischen 28° und 33° (manchmal auch niedriger) erhalten.

b) Das Öl konnte nicht durch Impfen mit festem Produkt zum Erstarren gebracht werden; aber nach einigen Tagen war wieder ein Teil desselben krystallisiert. Diese Krystalle wurden wieder vom Öl getrennt; letzteres erstarrte wieder nach einiger Zeit zum Teil und der kleine noch übrig gebliebene Rest des Öles wurde schliesslich ebenfalls fest. Die Krystalle hatten stets einen Schmelzpunkt in den vorhin angegebenen Grenzen.

3. Das Kondensationsprodukt bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ganz flüssig, selbst beim Impfen mit Substanz vom Schmelzpunkt 35°, erstarrt aber völlig im Kältegemisch, um sich bei Zimmertemperatur wieder zu verflüssigen. Ein Teil wurde noch längere Zeit erwärmt, erstarrte aber trotzdem nicht beim Erkalten. Der Erstarrungspunkt dieses Öles wurde meist bei 11° gefunden, sein Schmelzpunkt bei 12,5°. Nach einigen Tagen war ein Teil desselben in Krystalle übergegangen, welche getrennt wurden und bei 35°—36° schmolzen. Der Rest des Öles wurde nach einigen Monaten vollständig krystallinisch und war in ein Produkt vom Schmelz-

punkt 34^0—35^0 übergegangen, also war schliesslich die hochschmelzende Modifikation total entstanden.

4. Das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte hellgelbe Öl begann nach Impfen mit dem festen Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 35^0 nach etwa $^1/_2$—1 Stunde zu erstarren. Ein anderer Teil dieses bis zum nächsten Tage nicht erstarrten Öles wurde alsdann in kürzerer Zeit durch Impfen fest. Der Rest desselben war in einigen Tagen von selbst erstarrt.

Aus diesen Darstellungen geht hervor, dass sich das flüssige, labile Produkt verschieden leicht in die krystallinische stabile Form verwandelt; jedoch konnten die Ursachen dieser Umwandlung nicht näher bestimmt werden.

Es wurde nun versucht, die krystallisierte höher schmelzende Modifikation in die andere durch Erwärmen überzuführen. Zufolge einiger Vorversuche sank der Schmelzpunkt dieses Produktes hierdurch meist um einige Grade, manchmal stieg er nach erfolgtem Erstarren und abermaligem Schmelzen wieder auf 35^0. Um diese Verhältnisse näher festzustellen wurden 1,3701 g Substanz vom Schmelzpunkt 35^0 eine Stunde im Luftbad bei 40^0—45^0 erhitzt, wobei ein nach dem Erkalten flüssig bleibendes Öl entstand, ohne dass Gewichtsverlust eingetrefen wäre. Ein Teil dieses Öles wurde mit Produkt vom Sch.-P. 35^0 geimpft; erst nach etwa 25 Minuten begann das Öl allmählich an verschiedenen Stellen zu erstarren, und war nach 45 Minuten vollständig fest. Wurde die krystallisierte Base nicht eine, sondern zwei Stunden im Luftbad auf 40^0—45^0 erhitzt, so er-

starrte sie nach dem Erkalten noch langsamer, so zum Beispiel nach Hinzufügen von Krystallen erst nach etwa 1½ Stunden.

Welchen Einfluss die Temperatur auf das Wieder-Erstarren des geschmolzenen Produktes zeigt, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Das ursprüngliche Benzylidenparatoluidin schmolz im Schmelzpunktröhrchen bei 35°, erstarrte nach raschem Abkühlen bei 5°, schmolz dann wieder bei 33°, erstarrte hierauf bei 16° und schmolz wieder bei 29°. Nach einiger Zeit schmolz das wieder erstarrende Produkt bei 35°.

Eine andere Probe der Substanz wurde im Reagensrohre bei 35° geschmolzen und 8 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erstarrenlassen bei 5° wurde der Schmelzpunkt bei 25° gefunden. Der Schmelzpunkt konnte auf diese Weise bis 24° erniedrigt werden, jedoch nie auf 12°, dem Smp. der labilen Form, was zu der Annahme berechtigt, dass immer Gemische von beiden Formen vorliegen. *Dunstan* und *Dymond* haben bei den Acetaldoximen ähnliche Beobachtungen gemacht und nehmen an, dass beim Übergang der flüssigen in die krystallisierte Form die allmählich zunehmende Erhöhung des Schmelzpunktes darauf zurückzuführen sei, dass immer mehr hochschmelzendes Produkt entsteht, dem immer weniger niedrigschmelzendes beigemengt ist.

Das krystallisierte Produkt vom Schmelzpunkt 35° ist in Aether, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Kondensationsproduktes, führte zu folgenden Daten:

0,1124 g Substanz gaben 0,3543 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.

Ber. für $C_6H_5CH.N.C_6H_4.CH_3$		Gefunden:
C	86,26 %	85,97 %
H	6,66 %	6,84 %

Ein dem Benzylidenparatoluidin genau entsprechendes Verhalten konnte an keinem der folgenden noch zu beschreibenden Kondensationsprodukte beobachtet werden. Nur beim Benzylidenanilin, das aus frisch destilliertem Anilin und Aldehyd hergestellt wurde, war ein geringer Unterschied im Schmelzpunkt zu beobachten. Ein vorher bei 48° geschmolzenes Produkt hatte nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 54°. Diese beiden Schmelzpunkte finden sich auch in der Literatur angegeben, so von *Cech*[1]) bei 42°, *Tiemann* und *Priest*[2]) bei 48°—49°, *Beckmann*[3]) bei 48° und *Michaelis*[4]) bei 54°. Ebenso finden sich für das Benzylidenparaxylidin zweierlei Angaben; so fand *Pflug*[5]) den Schmelzpunkt der in Blättchen krystallisierenden Base zu 101°—102°, während *Michaelis*[6]) angibt, dieselbe in Tafeln vom Smp. 96° erhalten zu haben.

Auch die im folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte, in denen die Natur und Zahl der

---

[1]) Ber. 11. 246.
[2]) Ber. 15. 2029.
[3]) Ber. 23. 3338.
[4]) Ber. 24.
[5]) Annalen 255. 169.
[6]) Annalen 274. 237.

Substituenten, sowohl im Benzolrest des Aldehyds als auch in dem der Anilbase vielfach variiert wurde, liessen niemals diese Isomerie deutlicher hervortreten; es wurde im Gegenteil stets nur eine einzige Modifikation beobachtet.

Dass Umlagerungsversuche vermittels der Chlorwasserstoff-Additionsprodukte und deren Zersetzung mit Sodalösung zwar bisweilen zu veränderten Produkten, aber nicht zu Isomeren, sondern zu hydratischen Anlagerungsprodukten führten, wurde bereits im allgemeinen Teil erwähnt. Derartige Verbindungen von der Formel

$$R_1 . CH . OH . NHR_1$$

bilden sich indess auch nur aus einigen Anilen, vor allem aus Benzyliden-Parachloranilin und Benzyliden-Parabromanilin.

Benzyliden-p-Chloranilin.

$$C_6H_5 . CH{=}N\langle\!\!\!\!\!\!\;\;\;\;\;\;\rangle Cl$$

Benzaldehyd und p-Chloranilin reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur miteinander. Erwärmt man molekulare Mengen beider Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbad und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu gelblichen Krystallen vom Smp. 56^0—58^0, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol das reine Anil in schönen weissen Krystallblättchen vom Smp. 62^0 liefern. Dasselbe wurde übergeführt in sein Chlorhydrat:

$$C_6H_5CH : N . C_6H_4 . Cl,HCl.$$

Aus der Lösung des trocknen Anils in wasserfreiem Aether wird durch trockenes Chlorwasser-

stoffgas das salzsaure Salz als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt, der schwer auszuwaschen ist. Dagegen fällt das salzsaure Salz aus benzolischer Lösung sofort krystallinisch aus. Es wurde rasch filtriert, mit wenig Ligroin gewaschen und auf dem Thonteller im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd rasch getrocknet. Das Chlorhydrat schmilzt bei 194° unter Zersetzung und spaltet sich an feuchter Luft rasch in Benzaldehyd und salzsaures p-Chloranilin. Zum Zwecke der Analyse wurde es anfangs in Wasser gelöst und mit 1/10 Normal-Natronlauge titriert; dabei trat Emulsion durch Abspaltung von Benzaldehyd, sowie auch von p-Chloranilin ein; die erhaltenen Resultate waren infolgedessen ungenau; ebenso wurde durch Titration der wässerigen Lösungen der Chlorhydrate nach *Volhard* kein genaues Resultat, sondern stets 1 bis 1,4 % Chlor zu viel erhalten. Als jedoch die Substanz in absolutem Alkohol gelöst wurde, wodurch die Zersetzung gehemmt beziehungsweise die Zersetzungsprodukte in Lösung gehalten wurden, konnte die Titration mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn ausgeführt werden. Für jede Bestimmung wurde stets frisch hergestelltes und rasch bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Chlorhydrat verwendet.

Titrationen:

0,2289 g	brauchten	9,25 ccm	1/10 n. NaOH	d. i. 14,69 pc HCl
0,4342 g	„	17,70 ccm	„ „	d. i. 14,70 pc HCl
0,0858 g	„	3,50 ccm	„ „	d. i. 14,80 pc HCl
0,1678 g	„	6,70 ccm	„ „	d. i. 14,52 pc HCl

Für $C_{13}H_{11}NCl_2$ ber.: 14,49 pc HCl

Trägt man das noch unzersetzte salzsaure Salz in gekühlte Sodalösung ein, so wurden anfangs Beobachtungen gemacht, die auf die Bildung eines isomeren Anils hinzudeuten schienen. Es entstand nämlich eine über 100° schmelzende Substanz, die meist nach dem Erstarren aber wieder bei 62°, dem Smp. des ursprünglichen Anils, sich verflüssigte. Doch haben genauere Untersuchungen gezeigt, dass dieses Produkt durch Anlagerung von Wasser an das ursprüngliche Anil entstanden ist und sehr leicht wieder durch Abspalten von Wasser dieses Ausgangsmaterial zurückbildet. Das neue Produkt sei bezeichnet als

Benzaldehyd - p - Chloranilin

$C_6H_5.CH.(OH)\text{-}NH.C_6H_4.Cl.$

Es stellt gemäss dieser Strukturformel das einfachste, nach Art des Aldehydammoniacks aus den Komponenten (Benzaldehyd und p-Chloranilin) additiv gebildete Reaktionsprodukt dar. Da es sich aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet, wäre diese Synthese am einfachsten zu formulieren, wenn man dem Chlorhydrat nicht die echte Salzformel

$$C_6H_5CH:N\begin{matrix}\diagup C_6H_4Cl\\ -H\\ \diagdown Cl,\end{matrix}$$

sondern die Formel

$$C_6H_5CH.Cl—NH.C_6H_4.Cl$$

zuschriebe.

Die Darstellung des reinen Benzaldehydparachloranilins ist schwierig, da man wegen seiner leichten Anhydrisierung sehr leicht gewisse Mengen

des ursprünglichen Anils zurückerhält, namentlich wenn man in grösseren Mengen arbeitet. Am besten verfährt man folgendermassen:

0,2 g bis höchstens 0,5 g des Benzylidenparachloranilins werden in benzolischer Lösung ins Chlorhydrat verwandelt, letzteres bei Ausschluss von Feuchtigkeit mit wenig Ligroin ausgewaschen und dann sofort in eine unter 0^0 abgekühlte Sodalösung eingetragen. Das so entstandene Produkt verlor, lufttrocken, im Exsiccator nach 1—2 Stunden ein Molekül Wasser, und war hierbei wieder in Benzyliden-p-Chloranilin übergegangen, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5.CH.OH - NHC_6H_4Cl = C_6H_5.CH = N.C_6H_4Cl + H_2O$$

0.1942 g Substanz verloren 0.0155 g an Gewicht = 7.97 pc.
0.1534 g „ „ 0.0121 g „ „ = 7.88 pc.
Für $C_{13}H_{12}ONCl_2$ ber. H_2O = 7.71 pc.

Die Abspaltung des Wassers konnte auch dadurch nachgewiesen werden, dass eine grössere Menge des Produktes in einem Röhrchen auf 120^0 erwärmt wurde; durch den sich plötzlich bildenden Wasserdampf wurde die geschmolzene Substanz scheinbar zum Sieden erhitzt und an dem kalten Teil des Röhrchens zeigte sich ein Wasserbeschlag.

Entsprechend der Leichtigkeit, mit der sich das Benzaldehydanilin unter Wasserverlust wieder in das ursprüngliche Anil vom Smp. 62^0 zurückverwandelt, zeigt ersteres auch nur dann einen annähernd scharfen Smp., wenn man eine Probe in das vorher nahe bis auf die Schmelztemperatur gebrachte Bad

bringt und dann rasch höher erhitzt. Alsdann schmilzt die Substanz unter lebhaftem Aufsprühen bei etwa 120°; die auf die gewöhnliche Art erhitzten Produkte schmelzen stets unscharf und meist schon kurz über 100°; nach dem Erstarren schmelzen sie aber sämtlich scharf bei 61° bis 62°, wie das ursprüngliche Anil.

Benzylidenparabromanilin

$C_6H_5CH=NHC_6H_4Br$

bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen Benzaldehyds mit p-Bromanilin und krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen vom Smp. 67°.

Analyse:

0,2226 g Substanz gaben 0,1605 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NBr$	Gefunden:
Br. 30,77 pc	30,67 pc.

Das Chlorhydrat wurde unter denselben Bedingungen wie das des Benzylidenparachloranilins gefällt und isoliert. Es schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Die Titration in alkoholischer Lösung ergab folgendes Resultat:

0,1685 g	braucht	5,8 ccm	1/10n.NaOH,	gef.: 12,51 pc HCl
0,1040 g	„	3,6 ccm	„ „	„ 12,58 pc HCl
0,1317 g	„	4,5 ccm	„ „	„ 12,42 pc HCl
			ber. für $C_{13}H_{11}NClBr$:	12,31 pc HCl

Die Schmelzpunkte des durch Natriumkarbonatlösung erhaltenen Produktes lagen zwischen 66°—120° also höher als der Smp. des ursprünglichen Anils, gingen aber nach dem Erstarren stets wieder auf dessen Smp. 66°—67° zurück. Es war also hier

wohl zuerst Benzaldehyd-p-Bromanilin gebildet, das sich leicht in Benzyliden-p-Bromanilin zurückverwandelte. Da ersteres nicht beständiger war, als das entsprechende Chlorderivat, wurde es nicht näher untersucht.

2,4,6-Trimethylbenzylidenanilin

$(CH_3)_3\,C_6H_2\,.\,CH=N\,.\,C_6H_5$.

Wie *Hantzsch* und *Lucas* fanden, sind die zwei stereomeren Trimethylbenzaldoxime besonders beständig; ich hoffte deshalb das entsprechende Anil auch in zwei Isomeren erhalten zu können; jedoch waren auch hier die Versuche vergeblich.

Trimethylbenzaldehyd reagiert sofort mit Anilin, indem zunächst Emulsion eintritt und schliesslich ein fester weisser Körper sich abscheidet. Derselbe schmilzt bei 56° und erwies sich durch die Analyse als Trimethylbenzylidenanilin.

0,1263 g Substanz gaben 0,3985 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N$	Gefunden:
C 86,07 pc	86,05 pc
H 7,62 pc	7,61 pc

Trimethylbenzaldehyd und Pseudo-Cumidin

geben ein Kondensationsprodukt vom Smp. 82° direkt in Form weisser Krystalle. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung fiel nicht sofort, aber doch nach kurzer Zeit ein gelbes Chlorhydrat aus, welches sich erst über 212° zersetzte und mit Sodalösung wieder das ursprüngliche Produkt regenerierte.

2,4,6-Trimethylbenzyliden-p-Chloranilin

$(CH_3)_3 . CH : N . C_6H_4Cl.$

Mesitylaldehyd und p-Chloranilin liefern beim Erwärmen unter Wasserabspaltung ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Smp. 74° krystallisiert. Das gelbe krystallinische Chlorhydrat zersetzt sich bei 183° und gab, mit Sodalösung zersetzt die ursprüngliche zwischen 72° und 73° schmelzende Substanz.

0,1090 g Chlorhydrat brauchten 3,7 ccm 1/10 n.NaOH,
d. i. 12,35 pc HCl
ber. für $C_{16}H_{17}NCl_2$ 12,38 pc HCl

Die folgenden Kondensationsprodukte zeigten ebenso wenig bemerkenswerte Eigenschaften und seien daher nur kurz erwähnt.

Kondensationsprodukt aus

p-Chlorbenzaldehyd und Anilin:
weisse, schuppenförmige Krystalle vom Smp. 66°.
weisses Chlorhydrat.

p-Chlorbenzaldehyd und p-Chloranilin:
gelblichweisse Nadeln vom Smp. 111°.
weisses Chlorhydrat.

o-Chlorbenzaldehyd und p-Chloranilin:
weisse Krystalle vom Smp. 68°.
gelbes Chlorhydrat.

m-Nitrobenzaldehyd und p-Chloranilin:
gelbliche Krystalle vom Smp. 81°.
gelblich. Chlorhydrat vom Smp. 185° { gef. 12.22 / ber. 12.25 } pc HCl

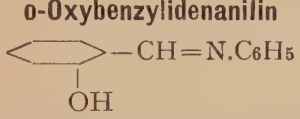
p-Nitrobenzaldehyd und p-Chloranilin:
gelbe Nadeln vom Smp. 128°.
gelbes Chlorhydrat.

Salicylaldehyd und p-Bromanilin:
prachtvoll glänzende gelbe Blättchen, Smp. 112°.
gelbes Chlorhydrat.

Anisaldehyd und p-Anisidin:
weisse glänzende Blättchen v. Smp. 142°.
gelbes Chlorhydrat.

Benzaldehyd und p-Anisidin:
weisse glänzende Blättchen vom Smp. 71°.
gelbes Chlorhydrat.

o-Oxybenzylidenanilin



Salicylaldehyd und Anilin, in molekularen Mengen auf dem Wasserbad erwärmt, liefern unter Wasserabscheidung ein rötlichgelbes Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in hübschen gelben Krystallen vom Smp. 51° krystallisiert. In einem Falle wurde ein Oel erhalten, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Aus dem gelben Chlorhydrat entsteht mittels Sodalösung wieder das ursprüngliche Anil.

Das bei 51° schmelzende Produkt lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1534 g Substanz gaben 0,4445 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$		Gefunden:
C	79,19	79,02
H	5,58	5,88

Benzaldehyd und p-Nitroanilin.

Paranitroanilin und Benzaldehyd ergeben erst nach längerem Erwärmen auf 120° das bei 118° schmelzende Benzylidenparanitroanilin $C_6H_5CH = N.C_6H_4NO_2$, aus dessen Chlorhydrat mittels Sodalösung wieder das ursprüngliche Produkt vom Smp. 118° erhalten wurde.

Das Paranitroanilin zeigt aber insofern ein abweichendes Verhalten, als man die doppelte der theoretischen Menge des Benzaldehyds anwenden muss, um möglichst vollständige Einwirkung zu erzielen, wie schon *v. Miller* und *Rohde*[1]) beobachteten, eine Erscheinung, die nach *Hanzlik* und *Bianchi*[2]) auch bei der Kondensation von p-Nitroanilin mit p-Toluylaldehyd auftritt. Diese allmähliche Entstehung der Base liess vermuten, dass sich erst ein Additionsprodukt aus 2 Molekülen p-Nitroanilin und 1 Molekül Aldehyd bilde, und dieses dann in die einfache Verbindung übergehe. Es ist in der That gelungen diese Zwischenverbindung herzustellen; sie ist entgegen der Vermutung *v. Millers* und *Rohde*[1]) nicht ein Additionsprodukt von der Formel $C_6H_5CH<^{OH}_{NH.C_6H_4.NO_2}$, sondern vielmehr

Benzyliden- Bis- Paranitroanilin.

$$C_6H_5CH<^{NH.C_6H_4.NO_2}_{NH.C_6H_4.NO_2}$$

und gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_5CHO + 2NH_2.C_6H_4NO_2 = H_2O + C_6H_5.CH = (NH.C_6H_4.NO_2)_2$$

---

[1]) Ber. 25. 2053.
[2]) Ber. 32. 1287.

Das Benzyliden- Bis- p-Nitroanilin zersetzt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von p-Nitroanilin in die zu erwartende Anilverbindung,

$$C_6H_5.CH.(NH.C_6H_4.NO_2)_2 = C_6H_5CH:N.C_6H_4.NO_2 + NH_2.C_6H_4.NO_2$$

welch letztere mit dem zweiten Molekül Benzaldehyd wieder reagiert. Darauf wird jedenfalls die sehr allmähliche Einwirkung beider Komponenten zurückzuführen sein.

Das Benzyliden- Bisparanitroanilin entsteht, wie nach verschiedenen Proben gefunden wurde, am besten folgendermassen:

Man löst 2 Moleküle p-Nitroanilin in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether, gibt hierzu etwas mehr als 1 Molekül Benzaldehyd und lässt in verschlossenem Gefässe stehen. Nach einiger Zeit hat sich eine erhebliche Menge von gelben Krystallen gebildet, welche rasch filtriert, mit wenig absoluten Alkohol und wenig trockenem Aether gewaschen werden. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmilzt bei 85°—86° und lieferte folgende, wegen leichter Zersetzlichkeit der Substanz etwas ungenauen Resultate, die jedoch nur auf die Formel $C_6H_5CH:(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ führen.

0,2650 g Substanz gaben 0,6098 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4N_4$	Gefunden:
C 62,63 pc	62,11 pc
H 4,40 pc	4,81 pc

Die reine Base stellt gelbe Krystalle dar, welche bei 85° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie zersetzt sich sehr leicht in Benzyliden-p-Nitroanilin und p-Nitranilin, was zugleich ihre Zusammensetzung bestätigt. Wird sie mit Benzol bis zur Lösung gekocht, so krystallisiert beim Erkalten Paranitroanilin vom Smp. 147°, während in der Mutterlauge ausser dieser Base auch noch deren Benzylidenderivat durch Spaltung in Benzaldehyd und p-Nitroanilin durch Salzsäure nachgewiesen werden konnte.

Die Base wird beim Kochen mit Wasser sehr leicht in ihre Komponenten gespalten und zeigt hiermit dieselbe Zersetzlichkeit, welche den analogen Produkten, z. B. dem Benzyliden- Bis-Amidothiazol zukommt.

Auch die allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes beim Behandeln mit Lösungsmitteln ist auf Zersetzung zurückzuführen; die Base lässt sich daher nicht umkrystallisieren, entsprechend dem ähnlich konstituierten Aethyliden- Bis- para - Nitroanilin, von *v. Miller* und *Bamberger*.

Der Schmelzpunkt des glatt bei 85° geschmolzenen Produkts war nach erfolgtem Erstarren stets höher; die Substanz schmolz alsdann unscharf zwischen 86° und 100°. Diese Erscheinung gab zuerst Anlass zu der Vermutung, dass hier ein Gemisch zweier Isomeren vorliege, was sich aber, wie bereits erwähnt, nicht bestätigte, da eben auch hierbei Zersetzung eintritt. Da sich diese Zersetzung ohne Wasserabspaltung vollzieht, wurde auch bewiesen, dass die von *v. Miller* und *Rohde* vermutete

Verbindung nicht vorliegt; denn dieselbe müsste sich folgendermassen zersetzen:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}OH\\NH . C_6H_4 . NO_2\end{matrix} = C_6H_5CH : N . C_6H_4 . NO_2 + H_2O$$

Benzyliden-Bis-Amidothiazole.

$C_6H_5 . CH = (N_2C_3H_3S)_2$.

Amidothiazol reagiert wie Para-Nitroanilin mit Benzaldehyd im Verhältnis von 2 Molekülen Base mit 1 Molekül Aldehyd. Es entstehen aber, wie oben schon erwähnt, zwei isomere Kondensationsprodukte, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur das feste, welches als α-Derivat bezeichnet sei, beim Erhitzen aber das ölige β-Derivat. Man hat also zur Darstellung des primären festen Kondensationsproduktes jegliches Erwärmen zu vermeiden und verfährt hiernach folgendermassen.

α-Benzyliden-Bis-Amidothiazol.

Werden 2 Moleküle Amidothiazol mit 1—2 Molekülen Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, so bildet sich zunächst eine braunrote Lösung, die sich nach etwa 10 Minuten zu trüben beginnt; es tritt immer stärkere Emulsion ein, bis nach etwa weiterem 10 Minuten langen Schütteln das Ganze zu einer festen gelblichen Masse erstarrt, welche durch Waschen mit Äther vollständig weiss wird und zwischen 108^0 und 121^0 unter Bildung eines gelblichen Öles schmilzt.

Dieses Produkt ist in allen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur überaus schwer löslich;

beim Erwärmen und Kochen wird es zwar sehr langsam gelöst, aber unter partieller Umwandlung in die ölige β-Modifikation. Da auf diese Weise eine Reinigung nicht zu erzielen war, wurde das direkt erhaltene, mit Alkohol und Äther gewaschene, weisse Produkt zur Analyse verwendet, wobei sich folgende Resultate ergaben:

0,2238 g Substanz gaben 39,9 ccm N bei 15,5° und 749 mm.

0,1331 g Substanz gaben 0,2130 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4S_2$		Gefunden:
N	19,79 pc	19,67 pc
S	22,22 pc	21,97 pc

Die Schwefelbestimmung wurde nach *Carius* ausgeführt, nachdem ein Versuch, die Substanz als Thiazolderivat mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu oxydieren, misslang, da nach dieser Methode keine vollständige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure erfolgte.

Das direkt erhaltene Produkt war somit, trotz seines unscharfen Schmelzpunktes, rein; es war nicht das erwartete Benzylidenamidothiazol, sondern Benzylidenbisamidothiazol, gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + 2C_3H_4N_2S = H_2O + C_6H_5.CH = (N_2C_3H_3S)_2$$

Taucht man das weisse Produkt im Schmelzpunktröhrchen in ein bis auf 138° erhitztes Bad, so erfolgt noch nicht momentanes Schmelzen, sondern es tritt nach kurzer Zeit Sinterung und dann Schmelzen ein. Erst wenn es in ein Bad über 138° gebracht wird, schmilzt es augenblicklich; somit dürfte der Smp.

zwischen 139° und 140° liegen. Dieses Verhalten bei höherer Temperatur deutete auf das Vorhandensein zweier Modifikationen hin, von denen die eine beim Erwärmen schon unterhalb ihres Schmelzpunktes in die andere übergeht.

Diese zweite (β) Modifikation ist leicht folgendermassen zu erhalten.

β-Benzyliden-Bis-Amidothiazol.

Erwärmt man 2 Moleküle Amidothiazol mit 1 Molekül Benzaldehyd bis auf 130°, so bildet sich unter Wasserabspaltung ein gelbes, beim Erkalten nicht erstarrendes Öl. Beim Impfen dieses Öles mit dem α-Derivat löst sich letzteres darin auf, ohne ein Erstarren hervorzubringen. Erst nach etwa 20 Minuten begann das Öl an verschiedenen Stellen Krystalle abzusondern, erstarrte aber auch trotz dem Bewegen mit dem Glasstabe nicht sofort, sondern erst allmählich; nach etwa 15 weiteren Minuten war es aber ganz fest geworden und zeigte sich alsdann nach dem Waschen mit Äther als identisch mit dem festen α-Derivat. Dieses ölige, gelbe β-Derivat ist im Gegensatz zum festen α-Derivat in fast allen organischen Flüssigkeiten äusserst leicht löslich, beziehungsweise mit ihnen mischbar, so dass es nur schwer gereinigt werden kann, zumal es sich beim Verdunsten der Lösungsmittel immer mehr oder minder rasch in das schwerlösliche α-Derivat verwandelt. Es treten somit hier ähnliche Erscheinungen, nur noch auffallender ein, wie sie schon beim Benzylidenparatoluidin beobachtet wurden.

So wurde an Stelle der Analyse des β-Derivates die Isomerie desselben mit dem α-Derivat einfach

dadurch festgestellt, dass letzteres beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust in ersteres übergeht. Dieser Versuch gelingt allerdings beim Schmelzen an der Luft nicht gut, da sich die Substanz alsdann leicht zersetzt. Auch beim Erhitzen der Substanz im Kohlensäurestrom zeigte sich noch eine Gewichtsabnahme von 0.56 pc, dagegen beim Erhitzen im Wasserstoffstrom nur eine solche von 0,26—0,3%.

0,2164 g Substanz verloren bei 128°—130° 0,0007 g = 0,32 pc.

0,4213 g Substanz verloren bei 128°—130° 0,0011 g = 0,26 pc.

Hierbei war das ursprüngliche feste Produkt vollständig in das gelbe, mit organischen Flüssigkeiten mischbare Öl übergegangen, das somit zweifellos ein Isomeres des festen Körpers ist.

Zur Unterscheidung beider wurde die Löslichkeit des festen α-Derivates in Äther und Benzol bestimmt. Dasselbe wurde 1½ Stunden am Schüttelapparat mit Äther bei 17° C. behandelt, alsdann die Lösung rasch vom ungelösten Teil in ein Wägegläschen filtriert und dieses samt Lösung rasch gewogen; nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Gläschen mit der zurückgebliebenen festen Substanz zurückgewogen. Ebenso wurden die Versuche mit Benzol bei 18° ausgeführt; in beiden Fällen wurde eine sehr geringe Löslichkeit konstatiert.

6,2426 g Äther lösten 0,0096 g Substanz
6,9574 g „ lösten 0,0146 g Substanz
} Somit lösen 100 Tl. Äther bei 17° nur 0,15 bis 0,2 Tle.

7,6493 g Benzol lösten 0,0087 g Substanz
7,2439 g „ lösten 0,0072 g Substanz
} Somit lösen 100 Tl. Benzol bei 18° nur 0,098 bis 0,11 Tle.

Das feste α-Derivat ist also als solches äusserst schwer, das ölige β-Derivat äusserst leicht löslich.

Chemisches Verhalten des α- und β-Derivates.

Beide Modifikationen zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von Benzaldehyd, analog wie die aus 2 Molekülen Anilinen und 1 Molekül Aldehyd entstandenen Produkte. Beide Produkte verhalten sich überhaupt chemisch sehr ähnlich, obgleich nicht völlig identisch. Sie lösen sich beide in Essigsäureanhydrid mit gelblicher Farbe auf und hinterlassen Acetylamidothiazol vom Sm. 203°, das aus Wasser in Nadeln krystallisiert. Beide Isomere werden also durch Essigsäureanhydrid in ihre Komponenten gespalten. Einen gewissen Unterschied zeigen sie gegen Acetylchlorid:

Das feste α-Derivat bleibt mit Acetylchlorid übergossen ganz unverändert, das ölige β-Derivat reagiert nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung, die sich sogar bis zur teilweisen Verbrennung (Verkohlung) steigern kann.

Mit Phosphorchlorid reagierte das feste Produkt nicht, das ölige wurde verschmiert.

Unterschiede im chemischen Verhalten sind also vorhanden: Das ölige β-Derivat ist entschieden reaktionsfähiger, als das feste α-Derivat; doch ist zu bedenken, dass letzteres schon wegen seiner Schwerlöslichkeit weniger leicht angreifbar sein muss.

Erwähnt sei noch, dass das feste Produkt die Schleimhäute heftig reizt, also Niesen verursacht und auf der Haut ein schmerzendes Jucken hervorbringt.

Über die Kondensation des Orthooxybenzylidenanilins.

W. v. Miller und *J. Plöchl* haben bekanntlich gezeigt, dass die aus aliphatischen Aldehyden und Aminen entstehenden Anilverbindungen, also z. B. Äthylidenanilin $CH_3 . CH = N . C_6H_5$, sich ganz ähnlich wie Aldehyde selbst, nicht nur mit Blausäure, Schwefelwasserstoff und Natriumbisulfit vereinigen, sondern sich auch mit ihres Gleichen und auch mit Aldehyden der aliphatischen Reihe sehr leicht analog der Aldolsynthese kondensieren; dagegen schienen sich die Kondensationsprodukte der aromatischen Aldehyde mit Aminen z. B. $C_6H_5CH : NC_6H_5$ in dieser Hinsicht vielfach nicht analog den aromatischen Aldehyden selbst zu verhalten, namentlich bei der Kondensation zu Benzoïnen. Denn nach den Versuchen von *W. v. Miller* [1]) und *Plöchl* wurde aus Benzylidenanilin durch Cyankalium nicht das dem Benzoïn analoge Kondensationsprodukt erhalten, das nach folgender Reaktion erwartet worden war,

$$2\ C_6H_5CH : N . C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5—CH . NH . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\,C = N . C_6H_5 \end{array}$$

sondern es entstand ein ziemlich kompliziertes Produkt, auf dessen Bildung und Formel hier nur ver-

---

[1]) Ber. 29. 1730. Ber. 31. 2699.

wiesen sei [1]). Mir wurde in Fortsetzung dieser Versuche noch von Herrn Professor *v. Miller* der Auftrag gegeben, die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium zu untersuchen. Es wurde hierbei konstatiert, dass in diesem Falle keine wesentliche Einwirkung stattfand. Allerdings konnten geringe Mengen eines gelben krystallisierten Produktes isoliert werden, welches sich jedoch als identisch mit dem später in grösseren Mengen aus Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd mittels Cyankalium erhaltenen Produkt erwies. Die Thatsache, dass Salicylaldehyd und Benzylidenanilin nicht, wohl aber Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd reagieren, entspricht der Beobachtung von *v. Miller* und *L. Gerngross* [2]), nach der sich Benzylidenanilin mit Cuminaldehyd, aber nicht Cumylidenanilin mit Benzaldehyd durch Cyankalium kondensieren lassen. Während also im letzteren Falle der Benzaldehyd bei der Reaktion den Cuminaldehyd verdrängt, wird im ersteren Fall der Benzaldehyd durch den Salicylaldehyd ersetzt. Diese Untersuchungen wurden jedoch abgebrochen, da sich keine Resultate von Bedeutung zu ergeben schienen.

Die oben erwähnten, von *v. Miller* und seinen Schülern dargestellten komplizierten Kondensationsprodukte wurden meist erst nach anhaltendem Kochen der betreffenden Anilverbindung in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Cyankalium erhalten. Die

---

[1]) Ber. 29. 1730. Ber. 31. 2699.

[2]) Ber. 31. 2702.

Vermutung, dass bei Vermeiden des Erhitzens die einfachen Kondensationsprodukte entstehen würden, bestätigte sich durch nachfolgend beschriebenen Versuch in der That, wenigstens für das Salicylaldehydanilin; es gelang so die erste aromatische bimolekulare Schiff'sche Base nach Art der Benzoïn-Reaktion zu gewinnen.

$$2\ C_6H_4.OH.CH:N.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4.OH.CH-NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.OH.C=N.C_6H_5 \end{matrix}$$

o Oxybenzylidenanilin

Bimolekulares o-Oxybenzylidenanilin.

$$\begin{matrix} HO.C_6H_4.CH.NHC_6H_5 \\ | \\ HO.C_6H_4.C=N.C_6H_5 \end{matrix}$$

10 g Ortho-Oxybenzylidenanilin werden in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 g Wasser unter Schütteln versetzt. Schon nach etwa 30 Minuten scheiden sich aus der rot gewordenen Flüssigkeit gelbe Krystalle aus. Man lässt alsdann noch einige Tage stehen, wodurch sich die Krystallisation erheblich vermehrt, saugt dann ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der Schmelzpunkt des in hübschen, glänzenden gelben Krystallen erhaltenen Produkts liegt bei 155^0 und bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol constant. Die Ausbeute betrug ca. 50 Prozent der Theorie.

0,1154 g Substanz gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

0,2456 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 15^0 und 742 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2N_2$		Gefunden:
C	79,19	79,15
H	5,58	5,48
N	7,11	7,35

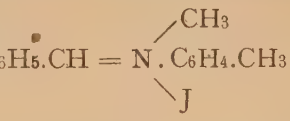
Dass die Substanz bimolekular ist, ergab sich durch Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in benzolischer Lösung.

Substanz in g	Benzol in g	Depression	Molekulargewicht	
			ber.	gef.
0,1295	20,490	0,095	395	340
0,3896	18,000	0,320		345

Verhalten von Alkyljodiden zu Anilen.

Bei den ersten Orientierungsversuchen über die Einwirkung von Jodalkylen auf Anile wurden stets verschiedene Salze von wechselndem Schmelzpunkte und Jodgehalt gefunden, gleichviel ob man in ätherischer, benzolischer oder alkoholischer Lösung arbeitete. Aus alkoholischer Lösung wurde zwar ein einheitliches Produkt isoliert, das sich aber als Trimethylphenylammoniumjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$ erwies, das also durch vorherige Spaltung des Anils in seine Komponenten, also aus dem Anilin entstanden sein musste. Weitere Versuche zeigten, dass die primären Jodalkylate gegen Wasser überaus empfindlich sind; deshalb wurden erst bei peinlichstem Ausschluss von Wasser die entsprechenden Verbindungen erhalten.

Benzylidenparatoluidin-Jodmethylat.



1 Molekül Jodmethyl und 1 Molekül gut getrocknetes Benzylidenparatoluidin werden in einem sofort luftdicht durch Kautschukpfropfen zu verschliessenden Kölbchen zusammengebracht. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation und nach etwa 24 Stunden ist eine erhebliche Menge des gesuchten Jodmethylats auskrystallisiert. Diese Krystalle wurden rasch auf einen Thonteller gebracht, mit Benzol und Petroläther abgewaschen und in einem Exsiccator getrocknet, der bei diesen und allen folgenden Versuchen ausser conc. Schwefelsäure noch Phosphorsäureanhydrid und Kali enthielt. Die reine Substanz schmilzt bei 147/148° und gab bei der Titration nach *Volhard* folgende Jodbestimmungen:

0,0995 g Substanz brauchten 2,95 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,65 pc J.

0,1023 g Substanz brauchten 3.05 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,84 pc J.

0,0575 g Substanz brauchten 1,70 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,54 pc J.

0,1785 g Substanz brauchten 5,30 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,70 pc J.

0,1207 g Substanz brauchten 3,60 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,87 pc J.

0,1088 g Substanz brauchten 3,25 ccm 1/10 n-Silber-Lösung = 37,84 pc J.

Ber. für $C_{15}H_{16}NJ$ 37,68 pc J.

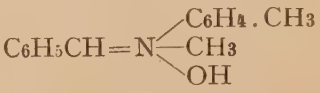
Durch Wasser, also auch durch feuchte Luft, wird das Additionsprodukt sehr rasch zersetzt, indem sich Benzaldehyd abscheidet. Wurde derselbe mit Wasser abgetrieben, die Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert, so erwies sich die übergegangene mit Äther gesammelte Base nicht als das erwartete Methyltoluidin; denn sie gab mit Essigsäureanhydrid sofort reines Acettoluid vom Smp. 153^0, während das Acetyl-Derivat des Methyltoluidins bei 83^0 schmilzt. Auch als eine zweite Probe des Jodmethyl-Additionsproduktes mit Salzsäure zersetzt, dann mit Natronlauge und Wasserdampf behandelt wurde, erhielt man wieder ausschliesslich p-Toluidin. Trotz öfterer Wiederholung der Versuche konnte niemals die Bildung von Monomethylparatoluidin konstatiert werden, obgleich dasselbe doch nach folgender Formulierung zu erwarten gewesen wäre:

$$C_6H_5CH:N\begin{cases}CH_3\\C_6H_4.CH_3\\J\end{cases} + H_2O = C_6H_5CHO + \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ HN.C_6H_4.CH_3, HJ\end{matrix}$$

Da aber nur p-Toluidin entstanden war, so war anzunehmen, dass die Methylgruppe in Form von Methylalkohol abgespalten worden war, welcher im ersten Destillat mit Benzaldehyd gemischt vorhanden sein musste. Da aber unter diesen Umständen Äthylalkohol leichter nachzuweisen ist, so wurden

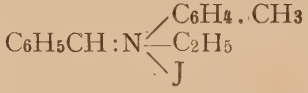
die entsprechenden Versuche mit dem Jodäthyl-Additionsprodukt angestellt, welche später beschrieben werden.

In Übereinstimmung mit dieser Zersetzung steht es, dass das Jodmethylat durch Natronlauge nicht die zu erwartende Ammoniumbase



oder ein Umwandlungsprodukt derselben liefert, sondern Benzylidenparatoluidin zurückbildet, welches beim Destillieren mit Wasserdampf teilweise überging. Die nähere Untersuchung der Spaltungsprodukte wurde beim folgenden Jodäthylat unternommen.

Benzylidenparatoluidin-Jodäthylat.



1 Molekül völlig trockenes Benzyliden-p-toluidin wird in der äquivalenten Menge Jodäthyl gelöst und in einem Kölbchen mit gut schliessendem Gummipfropfen stehen lassen. Nach einigen Tagen sind gelbe Nadeln des Additionsproduktes in geringer Menge auskrystallisiert, welche sich nach einigen Wochen vermehrten. Das Produkt wurde rasch abgesaugt, mit wenig Benzol und Ligroin gewaschen, rasch auf einen Thonteller gebracht und im Luftpumpenexsiccator getrocknet. Es schmilzt bei 170° unter Zersetzung und ist etwas beständiger als das Jodmethylat; so liessen sich die Krystalle lange im Exsiccator ohne merkliche Zer-

setzung aufbewahren, da sie hierbei nur oberflächlich ihren Glanz verloren. Sie lieferten folgende Analysenresultate:

0,1667 g Substanz gaben 0,3325 g CO_2 u. 0,0819 g H_2O.

0,1158 g Substanz brauchten 3,3 ccm $^1/_{10}$ n.Silber-Lösung.

0,1072 g Substanz brauchten 3,05 ccm $^1/_{10}$ n.Silber-Lösung.

Berechnet für $C_{16}H_{18}NJ$:		Gefunden:
C	54,70	54,41
H	5,12	5,43
J	36,18	36,19 u. 36,12.

Dieses Jodäthylat zeigt dieselben Eigenschaften wie das Jodmethylat. Beim Zusatz von Wasser tritt sofort saure Reaktion auf, veranlasst durch die Bildung von jodwasserstoffsaurem p-Toluidin; daneben scheidet sich Benzaldehyd ab. Beim Destillieren der mit Natronlauge behandelten Substanz mit Wasserdampf ging Benzylidenparatoluidin über; ebenso lieferte die mit Salzsäure gespaltene Substanz ausser Benzaldehyd nur Paratoluidin, aber kein Äthylparatoluidin. Um den nach der hiernach verlangten Gleichung

$$C_6H_5.CH:N\begin{cases}C_7H_7\\-C_2H_5\\J\end{cases} + 2\,H_2O = C_6H_5CHO + H_2N.C_7H_7 + C_2H_5OH + HJ$$

gebildeten Äthylalkohol nachzuweisen, wurde das wässerige Destillat des mit Schwefelsäure gekochten Salzes vom grössten Teil des mit übergegangenen Benzaldehyds durch Filtration befreit, hierauf mit

Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung versetzt, und wieder übergetrieben; dieses Destillat gab beim Kochen mit Silberoxyd neben etwas Silberbenzoat sehr deutlich beim Eindampfen Silberacetat. Auch gab der Rückstand sowohl mit conc. Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigsäure, als auch die charakteristische Kakodylreaktion. Somit war in der That bei der Spaltung des Benzyliden-p-toluidin-Jodäthylats Äthylalkohol entstanden, also auffallender Weise das an Stickstoff gebundene Alkoholradical sehr leicht wieder abgetrennt worden.

Jodmethyl und Benzylidenanilin.

Benzylidenanilin und Jodmethyl ergeben in der beschriebenen Weise ziemlich rasch eine gelbe krystallinische Masse, die sich jedoch besonders leicht zersetzt und schon auf dem Thonteller zerfliesst. Durch Natronlauge entstand zum Teil wieder Benzylidenanilin und zum Teil eine schwach grün gefärbte schmierige Substanz. Letztere gab beim Kochen mit Salzsäure im Destillat Benzaldehyd, beim nachherigen Übersättigen mit Wasser Anilin, also nicht Methylanilin, Es blieb jedoch in erheblicher Menge eine grüne, halbfeste, schwer zu reinigende und daher nicht genauer untersuchte Masse zurück, welche in Äther nicht, in Alkohol oder Eisessig teilweise unter Grünfärbung löslich war, in Benzol sich leichter löste und durch Ligroïn in grauen Flocken wieder gefällt wurde. Sie verhielt sich als Base, denn sie wurde durch Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak wieder abgeschieden. Vermutlich steht

sie dem Diamidotriphenylmethan nahe, das sich aus Benzaldehyd und Anilin bilden könnte; damit würde auch stimmen, dass sich eine analoge komplizierte Substanz aus den Reaktionsprodukten von Jodalkylen mit p-Toluidin nicht bildet, weil hier das zur Triphenylmethanbildung erforderliche Para-Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Jodäthyl und Benzylidenanilin

ergaben in äquivalenten Mengen beim Umschütteln zuerst eine klare Lösung, die nach etwa eintägigem Stehen in verschlossenem Gefässe einige gelbe Krystalle abgeschieden hatte, welche indess so unbeständig waren, dass sie sofort auf dem Thonteller zerflossen. Lässt man die Lösung jedoch längere Zeit stehen, so ist sie nach 2—3 Wochen in eine braune harte Masse verwandelt, welche pulverisiert und mit Benzol gewaschen bei 75° schmolz, aber gleich dem Produkt aus Jodmethyl und Benzylidenanilin kaum gereinigt werden konnte. Es erzeugt durch Behandeln mit Wasser im wesentlichen ebenfalls eine Base, die der Triphenylmethanreihe zugehören könnte.

Borodine[1]) will aus Benzylidenanilin und Jodäthyl die entsprechende Jodäthylverbindung und sogar das Oxyd der Ammoniumbase erhalten haben. Dies muss jedoch sicher auf einem Irrtum beruhen,

[1]) Annalen 111. 254.

da *Borodine* sein angebliches Additionsprodukt mit Tierkohle und Alkohol behandelte, wodurch nach meinen obigen Versuchen unbedingt Zersetzung eingetreten sein musste. Schon *Schiff*[1]) kam bei Wiederholung der Experimente *Borodine*'s zu dem Resultat, dass das von letzterem erhaltene vermeintliche Oxyd ein Gemisch von Anilin und Benzylidenanilin gewesen sei, und er konstatierte, dass beide Verbindungen noch nicht erhalten worden seien.

Äthylidenbenzylamin und Jodmethyl.

Das aus 1 Molekül Acetaldehyd und einem Molekül Benzylamin gewonnene Äthylidenbenzylamin wurde nach dem Trocknen in ätherischer Lösung als ein bei 140° siedendes Öl gewonnen.

Bringt man dasselbe mit unverdünntem Jodmethyl zusammen, so tritt heftige Reaktion unter Erwärmung und Harzbildung ein. Löst man es in Benzol und setzt Jodmethyl zu, so bildet sich ebenfalls nach einiger Zeit ein bräunlichgelbes zähes Öl.

Benzylidenäthylamin, analog aus Benzaldehyd und 33%iger Äthylaminlösung als Öl vom Sdp. 187°—188° (uncorr.) gewonnen, ergab mit Jodäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen das erwartete Additionsprodukt.

---

[1]) Annalen Supplem. III. 343.

Äthyljodid und Benzylidenbenzylamin, sowie Benzyljodid und Benzylidenäthylamin reagierten ebensowenig glatt; es konnte daher auch nicht entschieden werden, ob die erwarteten Additionsprodukte identisch oder isomer sind.

Wegen der unangenehmen Eigenschaften dieser Jodalkylate aus gemischt fett-aromatischen *Schiff*schen Basen wurde auf deren weitere Untersuchung verzichtet.

Lebenslauf.

Ich, Otto Schwab, Sohn des Privatiers Franz Schwab und dessen Ehefrau Anna, geborene Strauss, bin geboren am 8. Februar 1874 zu Arnstein und gehöre der katholischen Konfession an. Ich besuchte die Handels- und Realschule in Miltenberg a/M., alsdann die Industrieschule zu Nürnberg, unterzog mich, nachdem ich 8 Semester an der Königl. Technischen Hochschule in München zugebracht hatte, den Absolutorialprüfungen daselbst mit Erfolg und widmete mich noch einem Studium von 3 Semestern an der Universität Würzburg, woselbst ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch arbeitete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, bezw. die Praktika der Herren Professoren Dr. A. W. v. Miller, Dr. Kiliani, Dr. Sohncke, Dr. Lipp, Dr. G. Schultz, Dr. Plöchl, Dr. Gümbel, Dr. Voit, Dr. v. Haushofer, Dr. Harz, Dr. Ultsch zu München, sowie diejenigen der Professoren Dr. A. Hantzsch, Dr. W. C. Röntgen, Dr. Beckenkamp, Dr. L. Medicus und Dr. Tafel zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Der mündlichen Doktorprüfung unterzog ich mich am Freitag, den 3. November 1899.